



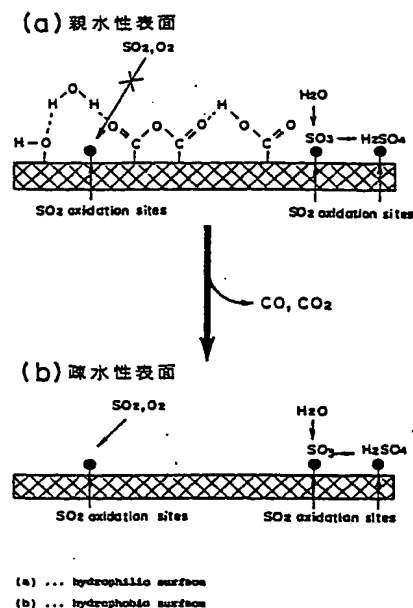
<p>(51) 国際特許分類6 B01J 21/18, B01D 53/86, B01J 20/20, C01B 31/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/01388</p> <p>(43) 国際公開日 1997年1月16日 (16.01.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01772</p> <p>(22) 国際出願日 1996年6月27日 (27.06.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/162650 1995年6月28日 (28.06.95) JP 特願平7/268296 1995年10月17日 (17.10.95) JP 特願平7/272280 1995年10月20日 (20.10.95) JP 特願平7/285664 1995年11月2日 (02.11.95) JP 特願平7/285666 1995年11月2日 (02.11.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 Tokyo, (JP) 大阪瓦斯株式会社(OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 持田 勲(MOCHIDA, Isao)[JP/JP] 〒813 福岡県福岡市東区香椎2丁目28番10号 Fukuoka, (JP)</p>		<p>安武昭典(YASUTAKE, Akinori)[JP/JP] 瀬戸口稔彦(SETOGUCHI, Toshihiko)[JP/JP] 〒851-03 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内 Nagasaki, (JP) 小林敬古(KOBAYASHI, Norihisa)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内 Tokyo, (JP) 嘉数隆敬(KASUH, Takahiro)[JP/JP] 吉川正晃(YOSHIKAWA, Masaaki)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 奥山尚男, 外(OKUYAMA, Hisao et al.) 〒107 東京都港区赤坂3丁目2番12号 赤坂ノアビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: FLUE-GAS TREATMENT SYSTEM

(54) 発明の名称 排ガス処理システム

(57) Abstract

An activated carbon effective in treating flue gas can be produced by heat-treating a starting activated carbon (such as activated carbon fibers made from polyacrylonitrile or pitch) in a non-oxidizing atmosphere. The preferable heat treatment temperature for producing an activated carbon for flue gas desulfurization ranges from 600 to 1200 °C, while that for producing one for flue gas denitrification ranges from 600 to 1000 °C. The desulfurization using the activated carbon obtained by the heat treatment can lower the concentration of sulfur oxides in flue gas to 5 ppm or below. Further, the concentration of nitrogen oxides in flue gas can be lowered to 1 ppm or below by combining the denitrification using the above activated carbon with the conventional selective catalytic reduction.



(57) 要約

ポリアクリロニトリル系、ピッチ系活性炭素繊維等の原料用活性炭を非酸化雰囲気中で熱処理することによって、排ガスを処理するための活性炭を得ることができる。該熱処理の温度は、排ガスの脱硫用には600～1200℃が好ましく、排ガスの脱硝用には600～1000℃が好ましい。得られた熱処理済み活性炭を用いて脱硫することによって、排ガス中の硫黄酸化物濃度を5ppm以下にすることができる。また、熱処理済み活性炭を従来の選択接触還元による脱硝と組み合わせて用いることによって、排ガス中の窒素酸化物濃度を1ppm以下にすることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LR	リベリア	PR	プエルトリコ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LS	レソト	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BB	ババルバドス	GE	ジョージア	MC	モナコ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	IL	イスラエル	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CC	中東	JP	日本	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国					VN	ベトナム

明 細 書

排ガス処理システム

技術分野

本発明は、各種燃料を燃焼させるボイラ、ガスタービン、エンジン及び燃焼炉等から排出される排ガス中の窒素酸化物(NO_x)及び硫黄酸化物(SO_x)を除去する排ガスの処理システムに関する。

また、本発明は、トンネル内の窒素酸化物の除去、並びに硝酸製造設備の排ガス中の窒素酸化物の除去に好適に用いられる。

背景技術

図1に従来の排煙処理システムによる排ガス処理の一例を説明する。

図1中、符号1はボイラ、2は脱硝装置、3は空気予熱器、4は集塵器、5はガス・ガスヒータ、6は脱硫装置及び7は煙突を各々図示する。

図1に示すように、ボイラ1等の出口には、触媒を用いた脱硝装置2を設け、該脱硝装置2の出口に空気予熱器3を設置し、排ガス温度を 130°C 程度まで低減するようにしている。

上記空気予熱器3を通過した排ガスは、集塵器4で集塵された後、ガス・ガスヒータ5を経由して、脱硫装置6に導かれ、ここで硫黄酸化物(SO_x)を除去した後、煙突7から排ガスを大気中に排出するようにしている。

従来、上記脱硫装置6で排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を除去する方法として、炭酸カルシウムを吸収剤として用いて上記硫黄酸化物(SO_x)を吸収し、石膏として回収するいわゆる石灰-石膏方法が使用されている。該方法において、ガス-液比、滞留時間等を種々変化させて、出口の硫黄酸化物(SO_x)の濃度の低下を図っている。

通常、ボイラ排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)の濃度は $400\sim 800\text{ppm}$ であり、上記石灰-石膏方法では、 $50\sim 100\text{ppm}$ の出口濃度までの低減を図っている。

しかしながら、近年の環境規制から排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)の濃度は

一般に高深度脱硫と称する 5 p p m 以下等に除去するよう求められている。上記従来の石灰-石膏方法では、条件等を変化させても、50～100 p p m 以下に除去するには、装置の巨大化等除去コストが肥大化するが、環境問題から除去効率の向上を図ることが望まれている。

また、脱硫装置 6 内では、排ガス中の硫黄酸化物 (SO_x) が炭酸カルシウムを吸収剤として吸収され、石膏として回収される、いわゆる石灰-石膏方法が使用されており、上記石灰-石膏方法では多量の吸収剤が必要であるという問題がある。

乾式法では、活性炭による吸着法が唯一実用化されている。しかし、上記吸着法においても、脱着を水洗によって行うため、大量の水を必要とする。しかも、この方法においては、生成した希硫酸の廃棄、吸着材の乾燥処理等にも問題がある。

上述したように、現在実用化されているボイラ排ガス中の窒素酸化物の除去においては、 V_2O_5 を TiO_2 に担持した触媒を使用し、 NH_3 を還元剤として窒素と水蒸気とに分解する選択接触還元法 (SCR) による脱硝装置 2 を設けて処理しているが、以下のような問題がある。すなわち、第一に触媒の性能上、反応温度が 300～400℃であり、第二に、還元剤として NH_3 が必要であり、第三に、現状の NO_x リーク量が 5～40 p p m のレベルであるので、これを零にするために NH_3 を過剰に注入する必要がある。

また、近年の環境規制から排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の濃度は一般に高深度脱硝と称する 1 p p m 以下等に除去するよう求められている。上記従来の選択接触還元法 (SCR) による脱硝処理では、条件等を変化させても、装置の巨大化等除去コストが肥大化する。一方、環境問題から除去効率の向上を図ることが望まれている。

本発明は、上記問題に鑑み、加熱手段を必要とせず低温で排ガス処理を可能とすると共に、多量の吸収剤を使用することなく排ガス処理を効率良く行うことができる排ガス処理システムを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、上記従来技術の問題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の熱処

理をした活性炭は、脱硫または脱硝反応において良好な触媒として機能することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、脱硫または脱硝反応用の熱処理活性炭及びそれを用いる脱硫または脱硝方法に係るものである。まず、脱硫に関して下記に示す。

本発明は、原料用活性炭を非酸化雰囲気中で熱処理することにより得た脱硫反応用の熱処理活性炭を提供する。

本発明は、また、上記の脱硫反応用の熱処理活性炭に、 SO_2 、又は NO_x 、水分及び酸素を含有するガスを接触させることを特徴とする脱硫方法を提供する。

原料用活性炭の種類としては、特に制限はなく、活性炭素繊維、粒状活性炭等を含み、活性炭素繊維としては、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系、フェノール系、セルロース系等の公知の活性炭を用いることができ、市販品も用いることができる。これらの中でも、特に活性炭表面の疎水性のより高いものが望ましく、具体的にはピッチ系及びポリアクリロニトリル系等の活性炭素繊維を挙げることができる。

上記の原料用活性炭を非酸化雰囲気中で熱処理する。非酸化雰囲気とは、不活性ガスと還元雰囲気の両者を含む。雰囲気ガスとしては、原料用活性炭を酸化しないものであれば特に制限されないが、特に窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガス等を用いるのが好ましい。この中でも、入手が容易という点から窒素ガスを用いるのが特に好ましい。

処理温度は、原料用活性炭表面を疎水化できる温度であれば良く、これは用いる原料用活性炭の種類等に応じて適宜設定することができるが、通常は $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度の範囲内である。処理時間は、処理温度等に応じて適宜定めれば良い。この熱処理により、本発明の脱硫反応用熱処理活性炭を得ることができる。本発明の脱硫反応用熱処理活性炭は、熱処理により親水性である酸素官能基の一部ないし全部が CO 、 CO_2 等として除去されているので、処理前に比して疎水性の高い表面となっている。このため、 SO_2 の酸化活性点への SO_2 の吸着が容易に起こり、しかも生成する硫酸の排出も速やかに進行する結果、脱硫反応用の触媒的な機能が阻害されることなく発揮できる。

本発明の脱硫方法は、上記の熱処理活性炭に、二酸化硫黄(SO_2)を含むガ

スを接触させる工程を含む。この場合、上記ガスに水分及び酸素を含んでいる必要がある。SO₂濃度は適宜調節すれば良いが、特に20～500ppm程度とするとより効率的に脱硫することができる。

排ガスを本発明の熱処理活性炭を用いて1段で脱硫することも可能である。また、高深度脱硫方法の構成として、石灰－石膏法による脱硫装置の後流側において上記排ガス処理用熱処理活性炭を用いて硫酸化物を除去することも可能である。

また、上記ガス中の水分は、相対湿度が100%以上であり、酸素は3容量%以上（好ましくは3～21容量）とすることが望ましい。上記以外のガス成分としては、脱硫反応を極端に妨げないものであれば、いずれの成分も使用できる。例えば窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等を用いることができる。

接触温度は、熱処理活性炭の種類、SO₂濃度等によって適宜変更することができ、通常は20～100℃程度とすれば良い。特に本発明の方法では、常温（約20～50℃程度）で効率的に脱硫することができる。なお、100℃以上の高温であっても、水分等を調整することにより、脱硫反応を進行させることも可能である。

上記ガスの流量は、SO₂濃度、装置等に応じて適宜変更することができる。通常は活性炭の重量当り $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min/ml}$ 程度とすれば良い。

本発明方法では、公知の反応装置を用いることができ、例えば固定床流通式装置、流動床式装置、攪拌式反応器等の各種装置を用いることができる。

生成した硝酸は、例えば（a）水に吸収させ、濃硫酸として回収する方法、（b）KOH水溶液に吸収させて中和溶液として回収する方法、（c）Ca(OH)₂、Mg(OH)₂等の水溶液と中和させ、塩として回収する方法、（d）アンモニア水に吸収させ、肥料（硫安）として回収する方法等の各種の回収方法によって回収することができる。

また、上述の脱硫用の熱処理活性炭と同様に原料用活性炭を非酸化雰囲気中で、600℃～1000℃程度の範囲内で熱処理することにより、脱硝用の熱処理活性炭を得ることができる。なお、雰囲気ガスの種類等、その他の条件は上述のものと同じである。

本発明の脱硝用の熱処理活性炭を用いた窒素酸化物の第1の除去方法は、原料用活性炭を600℃～1000℃の温度範囲にて熱処理を施してなる脱硝用熱処理活性炭を充填した窒素酸化物酸化塔を設け、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を酸化し、除去することを特徴とする。

本発明の脱硝用の熱処理活性炭を用いた窒素酸化物の第2の除去方法は、原料用活性炭を600℃～1000℃の温度範囲にて熱処理してなる脱硝用熱処理活性炭を充填した吸着塔を複数段並列に設け、吸着塔内の熱処理活性炭上に吸着した二酸化窒素(NO_2)が破過する前に、順次次の吸着塔に切替えて、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を連続的に酸化及び吸着し、除去することを特徴とする。

また、高深度脱硝方法において、選択接触還元法(SCR)による脱硝処理の後流側に、脱硝用熱処理活性炭を用いて窒素酸化物を除去することができる。

上記窒素酸化物の除去方法において、

上記吸着塔で連続的に酸化する際に、150℃以下の低温下で処理することが好ましい。

上記窒素酸化物の除去方法において、

上記脱硝用熱処理活性炭により酸化された窒素酸化物を連続的に水かアルカリ水溶液などの吸収液に硝酸あるいは硝酸塩として、吸収することができる。

上記窒素酸化物の除去方法において、

上記活性炭原料は、脱硫用熱処理活性炭と同様に特に制限はないが、具体的にはポリアクリロニトリル系炭またはピッチ系炭等の活性炭素繊維を挙げることができる。

本発明において、原料用活性炭を非酸化雰囲気中で高温処理すると、脱硫性能を向上させることができる。図2にその原理を示す。

焼成処理前の原料用活性炭の表面は、図2(a)のように含酸素官能基が多く分布しており、親水性の表面である。この場合には、表面の水により SO_2 の酸化活性点への SO_2 の吸着が阻害されるばかりでなく、酸化と水和により生成した硫酸が表面の水により捕捉され、原料用活性炭表面に溜まるため、硫酸に邪魔されて脱硫反応が進行しにくくなる。

これに対し、熱処理後の活性炭の表面は、図2(b)のように、親水性である

酸素官能基がCO、CO₂等として除去されるので、疎水性の表面となっている。このため、SO₂の酸化活性点へのSO₂の吸着が容易に起こり、しかも生成する硫酸の排出も速やかに進行する結果、硫酸に邪魔されるようなことがなく、本発明の活性炭が高い脱硫反応活性を示すこととなる。

上記のような熱処理活性炭を用いて排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を処理する方法としては、排ガスの温度を100℃以下、好ましくは50℃以下とし、しかも排ガスの湿度を100%以上にする。その後、熱処理活性炭が充填された反応器に導き、該熱処理活性炭の表面にて上記排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を酸化して三酸化硫黄(SO₃)とする。次いで、この三酸化硫黄(SO₃)を水分又は水酸化ナトリウム等の水溶液と反応させて、硫酸又は硫酸塩として回収することにより、排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を除去する。

通常の活性炭では、一酸化窒素(NO)の吸着性はあるものの、酸化性が低い。また、酸化性があっても、二酸化窒素(NO₂)の形態で脱硝しにくい等の性状となっている。

これは、原料用活性炭表面に残存するカルボニル基、カルボキシル基等の含酸素基やN、S含有基等が多量なためである。

そこで、原料用活性炭を非酸化雰囲気下で熱処理すると、原料用活性炭表面の基が分解脱離し、活性点が調整されるとともに親水性基である含酸素官能基を分解し、NOの吸着、NO₂の脱離を阻害する水(H₂O)の吸着サイトを減少させ、NO酸化活性を向上させることができる。

このように熱処理した活性炭を用いると、排ガス中の一酸化窒素(NO)が吸着し、O₂によって酸化されて、二酸化窒素(NO₂)となる。

該二酸化窒素(NO₂)を活性炭素上にそのまま吸着した状態で除去するか、あるいは、二酸化窒素(NO₂)で排出されたところで水に吸収させて硝酸水溶液の形で除去するか、もしくはアルカリ水溶液に吸収させることにより、窒素酸化物は回収除去され、脱硝が可能となる。

以上述べたように、本発明によれば、窒素酸化物及び硫黄酸化物を含有する排ガスから熱処理活性炭を用いることにより、150℃以下の低温条件でガス処理することができる。

よって、現在使用されている脱硝装置及び脱硫装置の代替として使用するか、又は現状より脱硝性能又は脱硫性能を向上する必要がある場合には、本システムを追加して設けることにより、更に処理能力が向上する。

また、本発明の脱硫反応用熱処理活性炭及び脱硫方法によれば、大量の水を用いることなく、すなわち、乾式で高効率で脱硫を行うことができる。特に、ピッチ系の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維を用いた場合には、熱処理の温度条件によっては SO_2 除去率を100%にすることも可能である。

また、図18に示すように、本発明の脱硫反応用熱処理活性炭の表面上に吸着された SO_2 は、ガス中の酸素により酸化されて SO_3 となり、さらにこれがガス中の水分により硫酸となり、その表面から洗い流されていくこととなる。即ち、硫黄酸化物を含有する排ガスから熱処理活性炭を用いることにより、従来では困難であった排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)の濃度を5ppm以下に低減することができると同時に、硫黄分を硫酸(特に濃硫酸)として回収することができる。

さらに、本発明によれば、熱処理活性炭上で酸化された窒素酸化物は吸収塔において硝酸あるいは硝酸塩にすることで連続的に処理できる。また、従来の V_2O_5 触媒を用いた選択接触還元による脱硝と組み合わせて、熱処理活性炭により深度脱硝させることで従来は困難であった排ガス中の窒素酸化物濃度を1ppm以下に低減することができた。

このような本発明の脱硫反応用熱処理活性炭及び脱硫方法、ならびに脱硝反応用熱処理活性炭及び脱硝方法は、特に重油、石炭などの燃焼機器(ボイラ、火力発電所など)、硫酸製造プラント、硝酸製造プラント、金属処理工場・施設、製紙工場、トンネル内から発生する硫黄酸化物や窒素酸化物の除去に好適に利用することができる。

図面の簡単な説明

図1は、従来に係る排煙処理システムの概略図である。

図2は、高温処理前の活性炭と本発明の活性炭の表面状態を示す模式図である。

図3は、ピッチ系活性炭素繊維と粒状活性炭の熱処理温度と脱硫率との関係を示す図である。

図4は、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維の熱処理温度と脱硫率との関係を示す図である。

図5は、本発明に係る実施の形態例の高深度脱硫方法のシステム概略図である。

図6は、窒素酸化物と活性炭素繊維との反応時間の関係を示す図である。

図7は、ピッチ系炭素繊維と粒状活性炭の熱処理温度と脱硝率との関係を示す図である。

図8は、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維の熱処理温度と脱硝率との関係を示す図である。

図9は、本発明に係る実施の形態例の脱硝方法のシステム概略図である。

図10は、本発明に係る実施の形態例の吸収塔の概略図である。

図11は、本発明に係る実施の形態例の脱硝方法のシステム概略図である。

図12は、本発明に係る実施の形態例の脱硝方法のシステム概略図である。

図13は、本発明に係る排煙処理システムの第1の実施の形態例を表す概略図である。

図14は、一酸化窒素の二酸化窒素(NO_2)への酸化性能図である。

図15は、二酸化硫黄(SO_2)の三酸化硫黄(SO_3)への酸化特性図である。

図16は、本発明に係る排煙処理システムの第2の実施の形態例を表す概略図である。

図17は、本発明に係る排煙処理システムの第3の実施の形態例を表す概略図である。

図18は、本発明の活性炭の表面で SO_2 が除去される様子を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところを明確にする。

実施例1

原料用活性炭としてピッチ系活性炭素繊維(「OG-20A」、大阪瓦斯株式会社製)及び粒状活性炭(HC-30、錦ツルミコール製)を用い、これを窒素雰囲気中400～1400℃の温度範囲で1時間焼成することにより、本発明の熱処理活性炭をそれぞれ得た。

次いで、得られた熱処理活性炭を脱硫反応に用い、各々の脱硫性能を調べた。脱硫反応は、 SO_2 1000 ppm、 O_2 5 vol%、水分 10 vol% 及び残部 N_2 からなるガスを用いた。また、装置として固定床流通式装置を用い、活性炭重量当たり $1.0 \text{ g} \cdot \text{min} / \text{ml}$ とし、温度 30°C で上記ガスを流通させた。装置出口ガス中の SO_2 濃度を FPD 検出器型ガスクロマトグラフにより測定し、 SO_2 除去率を算出した。脱硫反応開始 15 時間後の結果を図 3 に示す。

図 3 に示すように、熱処理温度でのその活性が異なっている。

本発明で、熱処理温度が $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ が有効と判定し、該温度において加熱処理した活性炭を用い、二酸化硫黄 (SO_2) 及び三酸化硫黄 (SO_3) の酸化触媒性を高め、他の CO 、 CO_2 等の共存ガスの影響を受けずに処理できるようにした。

この結果、低濃度の二酸化硫黄 (SO_2) 及び三酸化硫黄 (SO_3) の除去が可能となるようにした。

比較例 1

上記ビッチ系活性炭素繊維を焼成処理しないで用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で脱硫反応に用い、 SO_2 除去率を算出した。その結果、 SO_2 除去率は 20% と低い値を示し、十分な SO_2 除去ができなかった。

実施例 2

原料用活性炭素繊維としてポリアクリロニトリル系活性炭素繊維（「FE-300」、東邦レーヨン株式会社製）を用い、実施例 1 と同様の方法で熱処理を施し、それぞれ脱硫反応を行い、 SO_2 除去率を算出した。その結果を図 4 に示す。

この場合にも熱処理温度でその活性は大きく異なり、本発明において熱処理温度 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ が有効であると判定し、該温度において熱処理した活性炭素繊維を用いて二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3) を除去できるようにした。

実施例 3

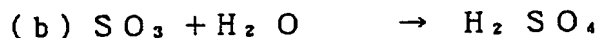
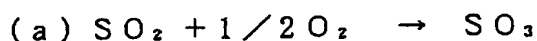
図 5 に本発明の排煙処理システムの実施の形態例を示す。

図 5 中、符号 11 はボイラ、12 は脱硝装置、13 は空気予熱器、14 は集塵器、15 はガス・ガスヒータ、16 は脱硫装置、17 は煙突及び 18 は高深度脱

硫装置を各々図示する。

図5に示すように、ボイラ11から排出された排ガスは、脱硝装置12及び脱硫装置16において従来と同様に排ガス中の、窒素酸化物(NO_x)及び硫黄酸化物(SO_x)を除去するようにしている。

その後、高深度脱硫装置18に導かれ、該装置内に充填された600～1200℃の温度範囲にて熱処理を施した活性炭素繊維と接触して、下記化学反応式(a)及び(b)に示す反応が促進され、排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)の濃度を5ppm以下に低減することができた。



下記に、本実施の形態例の処理条件を示す。

<処理条件>

- | | | |
|----|-------|----------------------------|
| a) | ガス条件 | 温度 : 50℃ |
| | | 湿度 : 100% R. H. (相対湿度) |
| | | SO_x の濃度 : 120ppm |
| | | 流量 : 50m ³ /h |
| b) | 脱硫塔 | 活性炭素繊維 OG-20A |
| | | 触媒量 : 0.5kg |
| c) | 脱硫後ガス | SO_x の濃度 : 5ppm |

なお、この硫黄酸化物(SO_x)を除去の場合に、上記高深度硫酸塔18内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応させることにより、硫酸の代わりに硫酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

ここで、上記高深度硫酸塔18内に充填する熱処理活性炭素繊維は、石炭・石油化学の残差として出るピッチを溶融紡糸して得たピッチ系炭素繊維を還元雰囲気の中で焼成してなるものである。

本実施の形態例では、上記ピッチ系炭素繊維として、大阪瓦斯株式会社製のピッチ系活性炭素繊維「OG-20A」(商品名)を用い、還元雰囲気下で約1100℃で1時間焼成したものを、コルゲート状に成形したものを本実施の形態例では用いた。

また、熱処理活性炭素繊維として、高分子材料のポリアクリロニトリル繊維を焼成して炭化して得られるポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維のものを使用した場合でも、上記と同様に排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)の濃度を5 ppm以下に低減することができた。

実施例 4

原料用活性炭素繊維として、石炭・石油化学の残差として出るピッチを溶融紡糸して得たピッチ系活性炭素繊維(大阪瓦斯株式会社製「OG-5A」(商品名))と、高分子材料のポリアクリロニトリル繊維を焼成して炭化して得られるポリアクリロニトリル(PAN)系活性炭素繊維(東邦レーヨン株式会社製の「FE-300」(商品名))及び粒状活性炭(銑ツルミコール製「HC-30」(商品名))を用い、窒素雰囲気下400~1400℃で1時間熱処理することで活性炭素触媒を得た。

次に、上記得られた熱処理活性炭素繊維及び熱処理粒状活性炭を用いてNOの酸化活性を試験した。

なお、比較として熱処理していないピッチ系、PAN系炭素繊維についても同様に試験した。

固定床流通式反応器を用い、反応温度25℃において、 $\text{NO} = 380 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 = 4.0 \text{ vol}\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 2.5 \text{ vol}\%$ 、 N_2 バランスからなるガスを $W/F = 1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{min} / \text{ml}$ で流通させた。

出口ガス中のNO、 NO_2 の分析は化学発光式 NO_x 計により測定し、NOの NO_2 への転化率を評価した。

ピッチ系活性炭素繊維にNOガスを導入すると初期にはNOの酸化とともにその吸着能により出口における NO_x 濃度は数10 ppm程度である(図6参照)。

NO_2 の破過により、出口における NO_2 濃度が増加し、35時間以降は完全に破過する。

しかし、NOの NO_2 への転化率はそれ以降も安定した値を示しており、反応開始後40時間後には定常状態に達する。

図7及び図8に、上記活性炭原料としてのピッチ系炭素繊維及び粒状活性炭またはポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維の各熱処理温度に対する定常時

の脱硝率の関係を示す。

これらの図面に示すように、熱処理温度においてその活性が異なっている。

本発明で、熱処理温度が600～1000℃が有効と判定した。

比較例 2, 3

ピッチ系活性炭素繊維は熱処理なし（比較例 2）では脱硝率は18%で、PAN系炭素繊維についても熱処理なし（比較例 3）では脱硝率は4%であった。

実施例 5

図 9 に本発明を実施する窒素酸化物の除去システムの実施の形態例を示す。

図 9 中、符号 21a…21n は吸着塔、22 は含有窒素酸化物含有排ガス、23 は再生用不活性ガス、24 は二酸化窒素吸収塔、25 は切替え弁、26 は排ガスライン及び27 は再生ガスラインを各々図示する。

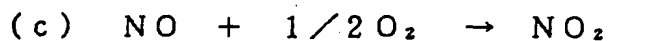
図 9 に示すように、2基以上並列して設けられた吸着塔 21a…21n において、先ず第 1 の吸着塔 21a に切替え弁 25 により含有窒素酸化物排ガス 22 を導入して、上記吸着塔 21a 内に充填した熱処理活性炭素繊維上に酸化・吸着させた。

上記吸着塔 21a 内に充填した熱処理活性炭素繊維とは、600～1000℃の温度範囲にて非酸化雰囲気下で熱処理を施した活性炭素繊維であり、導入される排ガス中の窒素酸化物と反応して、下記 (c) に示す反応が促進され、二酸化窒素 (NO₂) の形態で吸着している。

そして、第 1 の吸着塔 21a の熱処理活性炭素繊維上に窒素酸化物を酸化・吸着した二酸化窒素 (NO₂) が破過する前に、第 2 の吸着塔 21b…21n へと順に切替えて、排ガスライン 26 を介して順次窒素酸化物を処理するようにしている。

上記破過した吸着塔に充填した熱処理活性炭素繊維は、別途再生用不活性ガス 23 を導入することにより、再生ガスライン 27 を介して脱離させ再生するようにしている。

なお、上記再生時にでてきた二酸化窒素 (NO₂) を吸収するために、後流側に設けた水、アルカリ水溶液等の吸収剤を導入してなる吸収塔 24 に導き、下記 (a) に示す反応を促進させ、連続的に処理するようにしている。



上記二酸化窒素 (NO_2) を吸収する手段としては、例えば棚段塔、充填塔、スプレー塔、攪拌塔等のいずれの方法を用いてもよい。

図10に上記吸収塔として充填塔を例にした実施の形態例を示す。

図10に示すように、吸収塔30の下部の排ガス入口33から排ガスを導入し、 NO_x を除去された処理ガスは処理ガス出口34から排出される。水等の吸収液は該充填部31の上部に設けた吸収液入口35から液分散器32を介して導入する。

そして、充填部31内部に充填された耐蝕性の磁製充填物に沿って導入された吸収液は流れ、二酸化窒素 (NO_2) と反応したのちに、吸収塔30の下部に設けた吸収液出口36より連続的に取り出されることとなる。

ここで、上記吸着塔内に充填する脱硝用熱処理活性炭素繊維は、石炭・石油化学の残渣として出るピッチを溶融紡糸して得たピッチ系炭素繊維を還元雰囲気の中で焼成してなるものである。

本実施の形態例では、上記ピッチ系炭素繊維として、大阪瓦斯株式会社製のピッチ系活性炭素繊維「OG-5A」(商品名)を用い、非酸化雰囲気下で約850℃で1時間焼成したものを、コルゲート状に成形したものを本実施の形態例では用いた。

また、原料用活性炭素繊維として、高分子材料のポリアクリロニトリル繊維を焼成して炭化して得られる、例えば東邦レーヨン株式会社製のポリアクリロニトリル(PAN)系「FE-300」(商品名)炭素繊維のものを使用した場合でも、上記と同様に排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の濃度を低減することができた。

実施例6

図11は窒素酸化物の処理を、熱処理活性炭素繊維を充填したNO酸化反応器について行った場合を示す。

図 1 1 中、符号 4 2 は NO 酸化反応器、4 1 は含有窒素酸化物含有排ガス、4 3 は二酸化窒素吸収塔を各々図示する。

本実施の形態では、NO 酸化反応器 4 2 は、上述した酸化活性を有する熱処理活性炭素繊維を充填したものであり、導入される含有窒素酸化物含有排ガス 4 1 を酸化処理した後に、吸収塔 4 3 に導き連続して処理するようにしている。

上記処理において、150℃以下の低温においてガス中の窒素酸化物を連続して処理すると更に好適である。

上記窒素酸化物の除去システムを、各種燃料を燃焼させるボイラ、ガスタービン、エンジン及び燃焼炉等から排出される排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の除去に適用することで、処理が容易となる。

また、本発明は、トンネル内の窒素酸化物の除去、並びに硝酸製造設備の排ガス中の窒素酸化物の除去に用いて好適である。

また、熱処理活性炭素繊維は酸化窒素 (NO_x) とアンモニア (NH_3) とを共存させると前述の V_2O_5 触媒と同様に選択接触還元 (SCR 法) により窒素 (N_2) と水蒸気 (H_2O) に分解する活性を有しており、酸化反応器中の熱処理活性炭素繊維に排ガスと同時に NH_3 を適量供給することでも脱硝できる。

実施例 7

図 1 2 に本発明の排煙処理システムの実施の形態例を示す。

図 1 2 中、符号 5 1 はボイラ、5 2 は脱硝装置、5 3 は空気予熱器、5 4 は集塵器、5 5 はガス・ガスヒータ、5 6 は脱硫装置、5 7 は煙突及び 5 8 は高深度脱硝装置を各々図示する。

図 1 2 に示すように、ボイラ 5 1 から排出された排ガスは、脱硝装置 5 2 及び脱硫装置 5 6 において従来と同様に、排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) 及び硫黄酸化物 (SO_x) を除去するようにしている。

その後、高深度脱硝装置 5 8 に導かれ、該装置 5 8 内に充填された 600～1000℃の温度範囲にて熱処理を施した活性炭素繊維と接触して、前記 (c) 及び (d) に示す反応が促進される。

よって、窒素酸化物 (NO_x) 濃度が 400 ppm の排ガスを、従来と同等に脱硝装置 5 2 及び脱硫装置 5 6 によって処理した後の NO_x 濃度が 40 ppm の

場合、上記高深度脱硝装置 5 8 に導いて処理することで、排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の濃度を 1 p p m 以下に低減することができた。

下記に、本実施の形態例の処理条件を示す。

- a) ガス条件 温度 : 5 0 °C
 湿度 : 6 0 % R. H. (相対湿度)
 NO_x の濃度 : 4 0 p p m
 流量 : 5 0 m³ / h
- b) 脱硝装置 活性炭素繊維 OG-5 A
 触媒量 : 8 k g
- c) 脱硝後ガス NO_x の濃度 : 1 p p m

なお、この窒素酸化物 (NO_x) を除去する場合に、上記高深度脱硝装置 5 8 内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応させることにより、硝酸の代わりに硝酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

ここで、上記高深度脱硝装置 5 8 内に充填する熱処理活性炭素繊維は、石炭・石油化学の残渣として出るピッチを熔融紡糸して得たピッチ系炭素繊維を還元雰囲気の中で焼成してなるものである。

本実施の形態例では、上記ピッチ系炭素繊維として、大阪瓦斯株式会社製のピッチ系活性炭素繊維「OG-5 A」(商品名)を用い、還元雰囲気下で約 8 5 0 °C で 1 時間焼成したものをを用い、コルゲート状に成形したものを本実施の形態例では用いた。

また、原料用活性炭素繊維として、高分子材料のポリアクリロニトリル繊維を焼成して炭化して得られるポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素繊維のものを使用した場合でも、上記と同様に排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の濃度を 1 p p m 以下に低減することができた。

実施例 8

図 1 3 に本発明の排煙処理システムの実施の第 1 の形態例を示す。

図 1 3 中、符号 6 1 はボイラ、6 2 は集塵器、6 3 はガス・ガスヒータ、6 4 は酸化塔、6 5 は硝酸塔及び 6 6 は脱硫塔を各々図示する。

図 1 3 に示すように、ボイラ 6 1 等の出口に集塵器 6 2 を設け、該集塵器 6 2

を通過した排ガスは、ガス・ガスヒータ 63 でガス温度を 90℃程度まで低減し、しかも排ガスの相対湿度を 80%以下、好ましくは 60%以下とし、その排ガスを酸化塔 64 内に導く。

この酸化塔 64 内には、コルゲート状とした熱処理活性炭素繊維が充填されており、排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を酸化して二酸化窒素 (NO_2)、五酸化二窒素 (N_2O_5) とし (上記「c」)、次いで、硝酸塔 65 内で二酸化窒素 (NO_2)、五酸化二窒素 (N_2O_5) を含有する排ガスを水と反応させて、硝酸を生成し (上記 (d))、排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を除去するようにしている。

また、一方上記硝酸塔 65 内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応させることにより、硝酸として処理する代わりに、硝酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

その後、上記窒素酸化物 (NO_x) が除去された排ガスは、当該硝酸塔 65 内で加湿され、ガス中の湿度を 100%以上とした後、更に、コルゲート状とした熱処理活性炭素繊維を充填した脱硫塔 66 内に送られ、ここで硫黄酸化物 (SO_x) を酸化して三酸化硫黄 (SO_3) とし (上記 (a))、次いで、水と反応させて硫酸として (上記 (b))、窒素酸化物 (NO_x) が除去された排ガス中の硫黄酸化物 (SO_x) を除去するようにしている。

その後、ガス・ガスヒータ 63 に導かれ、加熱されて煙突から排出される。

なお、排ガスの温度は 100℃以下、好ましくは 50℃以下の低温としている。

この硫黄酸化物 (SO_x) の除去の場合も、上記窒素酸化物 (NO_x) の除去と同様に、上記脱硫塔 66 内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応させることにより、硫酸の代わりに硫酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

ここで、上記硝酸塔 65 及び脱硫塔 66 内に充填する熱処理活性炭素繊維とは、ピッチ系活性炭素繊維を非酸化雰囲気 conditions で焼成してなるものであるが、窒素酸化物 (NO_x) 処理用の場合には、約 850℃で一時間焼成したものを用い、一方の硫黄酸化物 (SO_x) 処理用の場合には、約 1100℃で一時間焼成したものを用い、各々コルゲート状に成形したものを本実施の形態例では用いてい

るが、本発明はこれに限定されるものではない。

図14は、一酸化窒素の二酸化窒素(NO_2)への酸化性能を示す。図14に示すように、安定して80%以上の高性能が得られる。

また、図15は二酸化硫黄(SO_2)の三酸化硫黄(SO_3)への酸化特性を示す。図15に示すように、安定して95%以上の高性能が得られる。

実施例9

図16には、本発明の排煙処理システムの実施の第2の形態例を示す。

図16に示すように、ボイラ71等の出口には脱硝装置72を設け該脱硝装置72の出口に空気予熱器73を設置し、排ガス温度を130℃程度まで低減するようにしている。

本実施の形態例では、従来の脱硝装置72によって脱硝処理を行った後、更に実施例8で示した熱処理活性炭素繊維による脱硝、脱硫システムによって、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)の深度処理および硫黄酸化物の除去を行うものである。

図16に示すように、高温処理による脱硝装置72によって脱硝処理を行った後、上記空気予熱器73を通過した排ガスは、集塵器74で集塵された後、ガス・ガスヒータ75でさらに温度を90℃程度まで低減して、第1の実施の形態例と同様に、その排ガスをコルゲート状に成形した熱処理活性炭素繊維を充填した酸化塔76で処理することにより、排ガス中の残りの窒素酸化物(NO_x)を酸化し、次いで、硝酸塔77で二酸化窒素(NO_2)、五酸化二窒素(N_2O_5)を含有する排ガスを水と反応させて、硝酸を生成し、窒素酸化物(NO_x)を除去するようにしている。

これにより、従来より使用されている脱硝装置に接続して、脱硝性能を更に向上させることができ、更に処理能力が向上する。

なお、同様にして従来の脱硝装置を備えたシステムに対しても本システムを接続することにより、脱硫性能を更に向上させることができる。

実施例10

図17に本発明の排煙処理システムの実施の第3の形態例を示す。

図17に示すように、ボイラ排ガスが集塵器84で集塵された後、ガス・ガス

ヒータ 85 でさらに温度を 90℃ 程度まで低減した後、再度、冷却塔 88 に送られ、ここで加湿冷却され排ガス温度を 50℃ 以下とすると共に、湿度を 100% 以上とし、その低温高湿の排ガスをコルゲート状に成形した熱処理活性炭素繊維を充填した脱硫塔 89 内に送り、ここで硫黄酸化物 (SO_x) を硫酸又は硫酸塩として回収するようにしている。

本実施の形態例では、脱硫塔 89 で該硫黄酸化物 (SO_x) を酸化し、水と反応させて、硫酸を生成し、硫黄酸化物 (SO_x) を除去するようにしている。

この硫黄酸化物 (SO_x) を除去した排ガスは、再び、冷却塔であるガス・ガスヒータ 85 に送られ、ここで 90℃ 程度まで排ガス温度を上昇して、熱処理活性炭素繊維を充填した脱硝塔 86 内において、排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を酸化して二酸化窒素 (NO_2) とし、硝酸塔 87 で硝酸として窒素酸化物を除去するようにしている。

本実施例において、脱硫塔 89 に排ガスを導入する前に冷却塔 88 でガス温度を冷却することで相対湿度を制御しているが、冷却塔 88 を省き、ガスを冷却することなく水蒸気を添加するなどして相対湿度を制御することも可能である。

請求の範囲

1. 原料用活性炭を非酸化雰囲気中で熱処理することにより得た排ガス処理用熱処理活性炭。
2. 上記原料用活性炭が活性炭素繊維であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス処理用熱処理活性炭。
3. 原料用活性炭を非酸化雰囲気中で600～1200℃で熱処理することにより得た脱硫用熱処理活性炭。
4. 上記原料用活性炭が、ポリアクリロニトリル系原料用活性炭素繊維又はビッチ系原料用活性炭素繊維である請求項3に記載の脱硫用熱処理活性炭。
5. 上記非酸化雰囲気が窒素ガス雰囲気である請求項3または請求項4に記載の脱硫用熱処理活性炭。
6. 請求項2乃至請求項4のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭に、 SO_2 、水分、及び酸素を含有するガスを接触させることを特徴とする脱硫方法。
7. 石灰-石膏法による脱硫装置の後流側で、請求項3または請求項4に記載の脱硫用熱処理活性炭を用いて硫黄酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硫方法。
8. 原料用活性炭を非酸化雰囲気中で600～1000℃で熱処理することにより得た脱硝用熱処理活性炭。
9. 上記原料用活性炭が、ポリアクリロニトリル系原料用活性炭素繊維又はビッチ系原料用活性炭素繊維である請求項8に記載の脱硝用熱処理活性炭。
10. 上記非酸化雰囲気が窒素ガス雰囲気である請求項8または請求項9に記載の脱硝用熱処理活性炭。
11. 選択接触還元法（SCR）による脱硝処理の後流側で、請求項8乃至請求項10のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭を用いて窒素酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硝方法。
12. 請求項8乃至請求項10のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭を充填した窒素酸化物酸化塔を設け、排ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）を酸化し、除去することを特徴とする脱硝用熱処理活性炭を用いた窒素酸化物の除去方法。
13. 請求項8乃至請求項10のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭を充填した

吸着塔を複数段に設け、該吸着塔内の脱硝用熱処理活性炭上に吸着した二酸化窒素 (NO_2) が破過する前に、順次の吸着塔に切り替えて排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を連続的に酸化・吸着し、除去することを特徴とする脱硝用熱処理活性炭を用いた窒素酸化物の除去方法。

14. 請求項11乃至請求項13のいずれかに記載の窒素酸化物の除去方法において、上記吸着塔で連続的に酸化する際に、 150°C 以下の低温度下で処理することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

15. 請求項11乃至請求項13のいずれかに記載の窒素酸化物の除去方法において、上記脱硝用熱処理活性炭により酸化された窒素酸化物を連続的に吸収液に吸収することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

16. 窒素酸化物 (NO_x) および硫黄酸化物 (SO_x) を含有する排ガスから請求項1または請求項2に記載の排ガス処理用熱処理活性炭を用いて、上記窒素酸化物 (NO_x) を硝酸又は硝酸塩として回収すると共に、上記硫黄酸化物 (SO_x) を硫酸又は硫酸塩として回収することを特徴とする排ガス処理システム。

17. 請求項16に記載の排ガス処理システムにおいて、排ガス温度が 100°C 以下の低温であることを特徴とする排ガス処理システム。

18. 請求項16または請求項17記載の排ガス処理システムにおいて、窒素酸化物 (NO_x) を硝酸又は硝酸塩として回収する際に、相対湿度が80%以下であることを特徴とする排ガス処理システム。

19. 請求項16または請求項17記載の排ガス処理システムにおいて、硫黄酸化物 (SO_x) を硫酸又は硫酸塩として回収する際に、相対湿度が100%以上であることを特徴とする排ガス処理システム。

FIG. 1

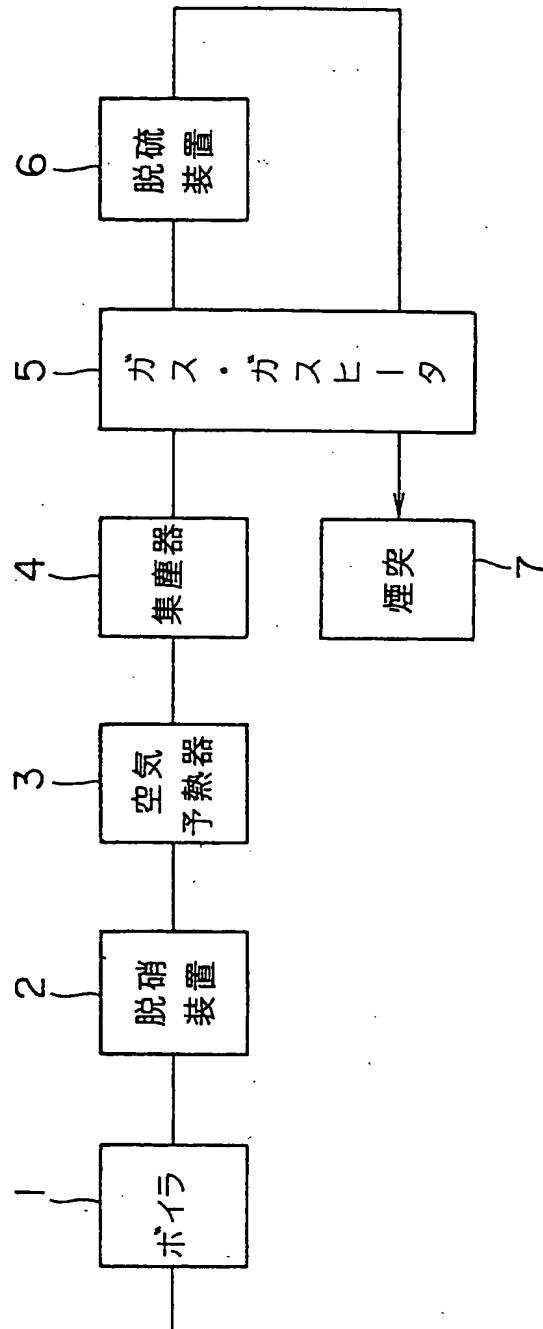
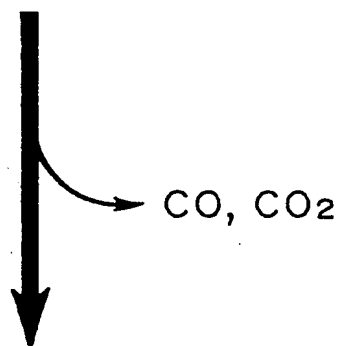
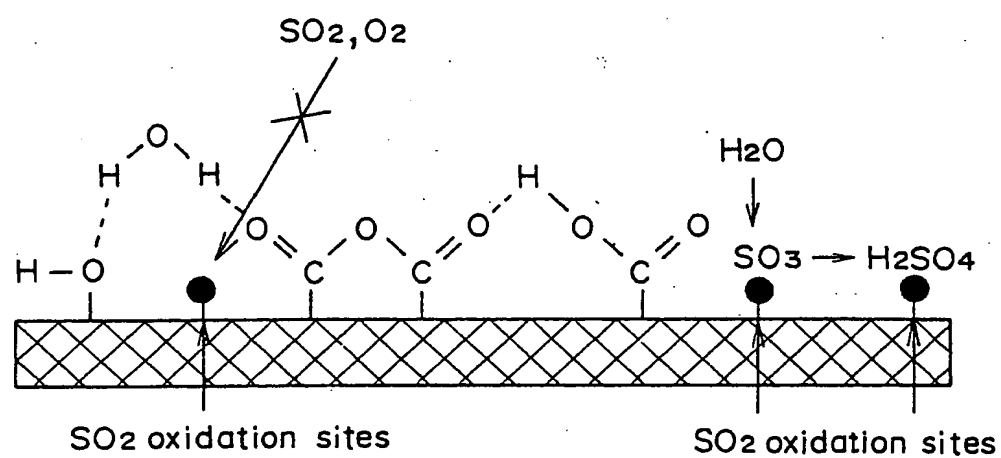


FIG. 2

(a) 親水性表面



(b) 疎水性表面

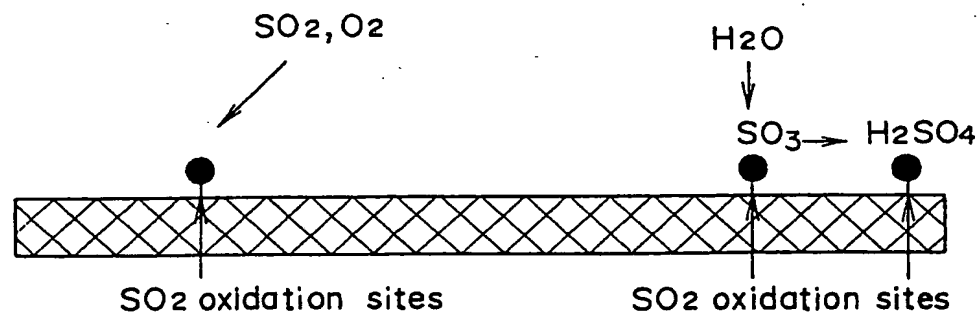


FIG. 3

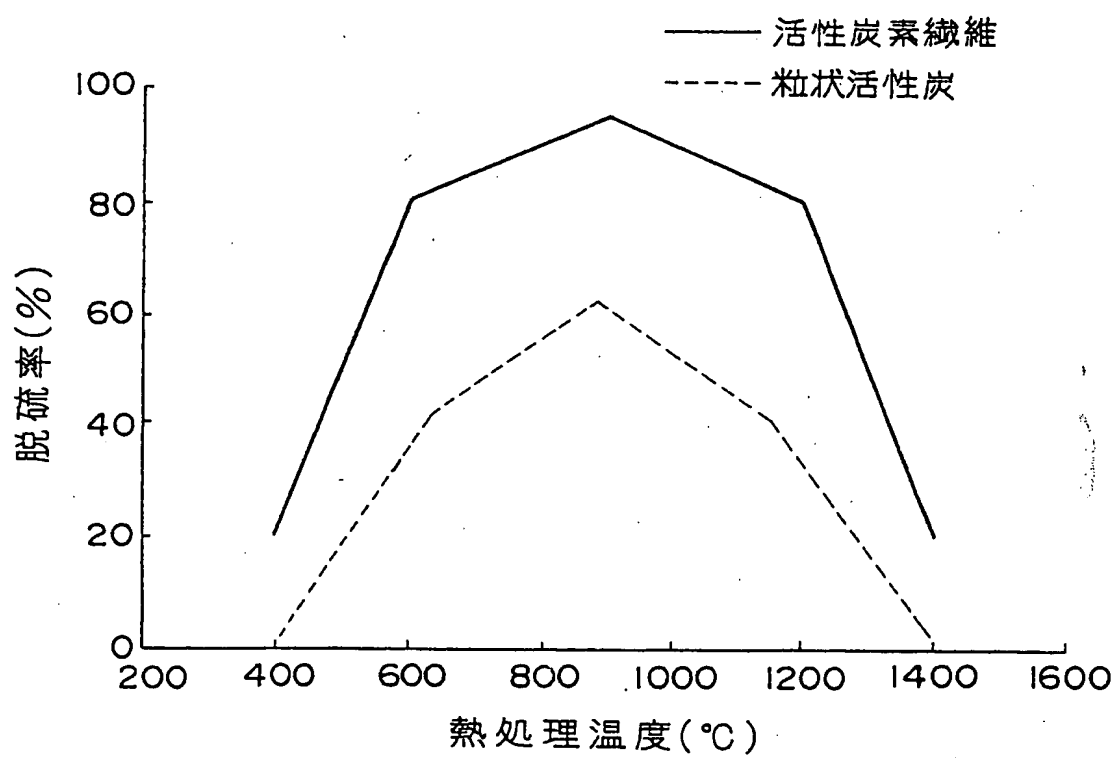


FIG. 4

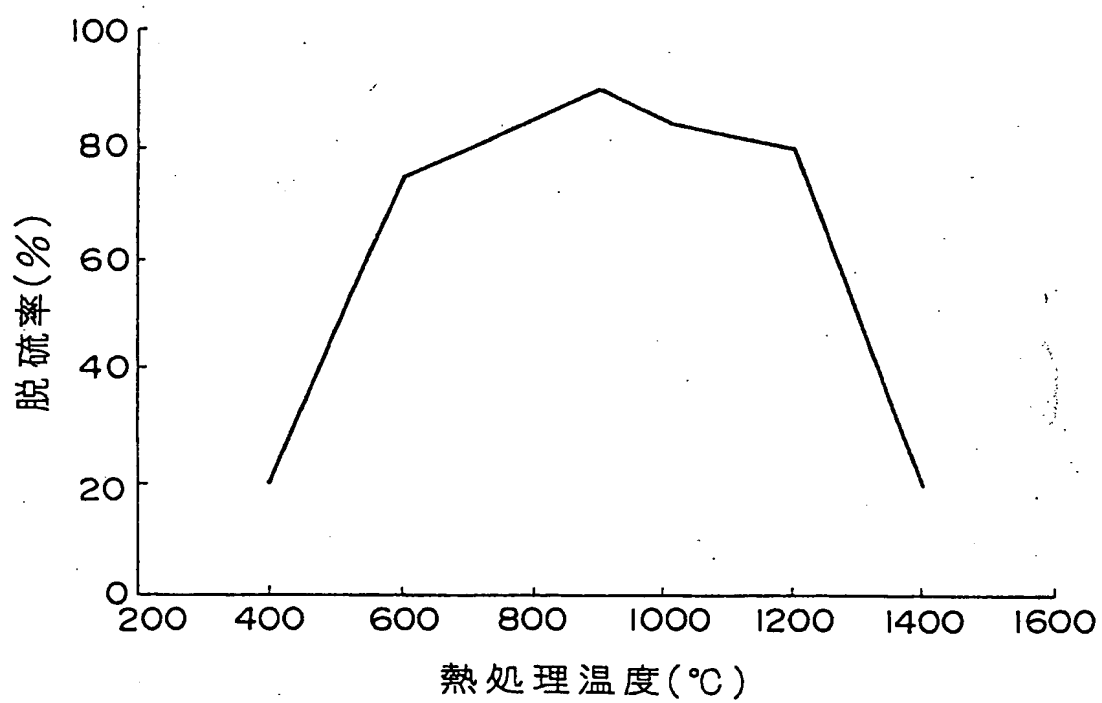


FIG. 5

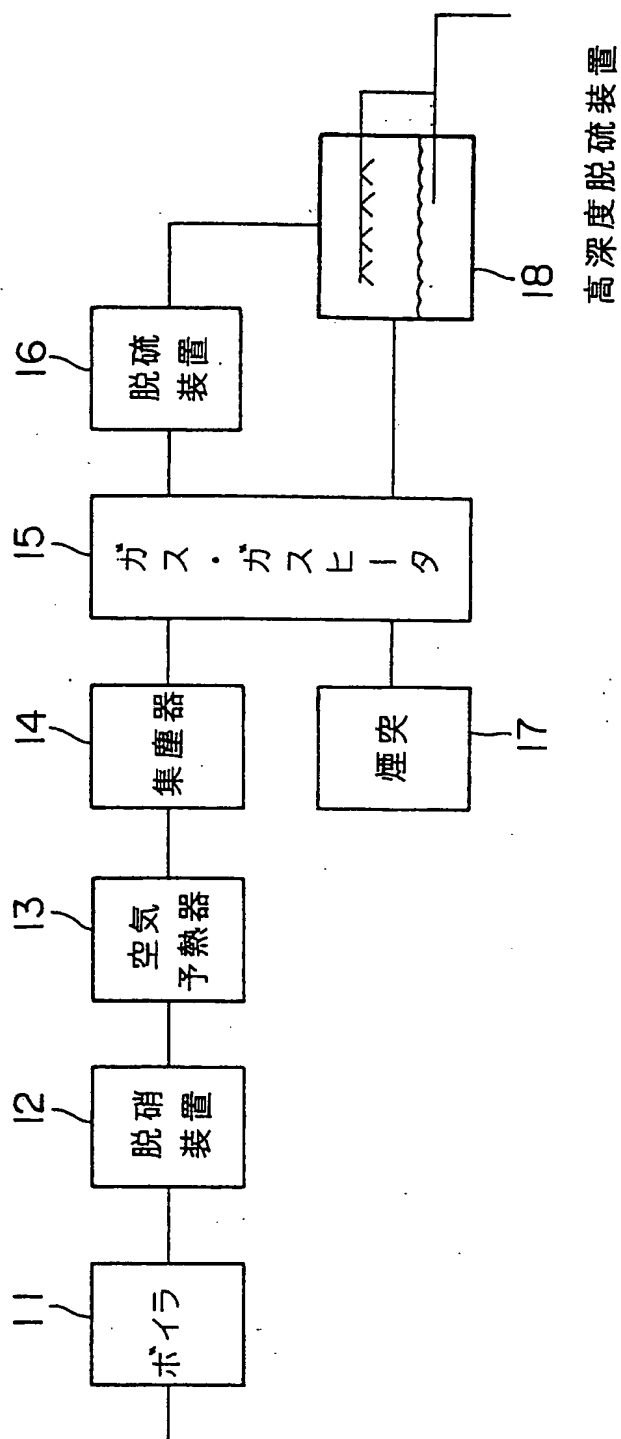


FIG. 6

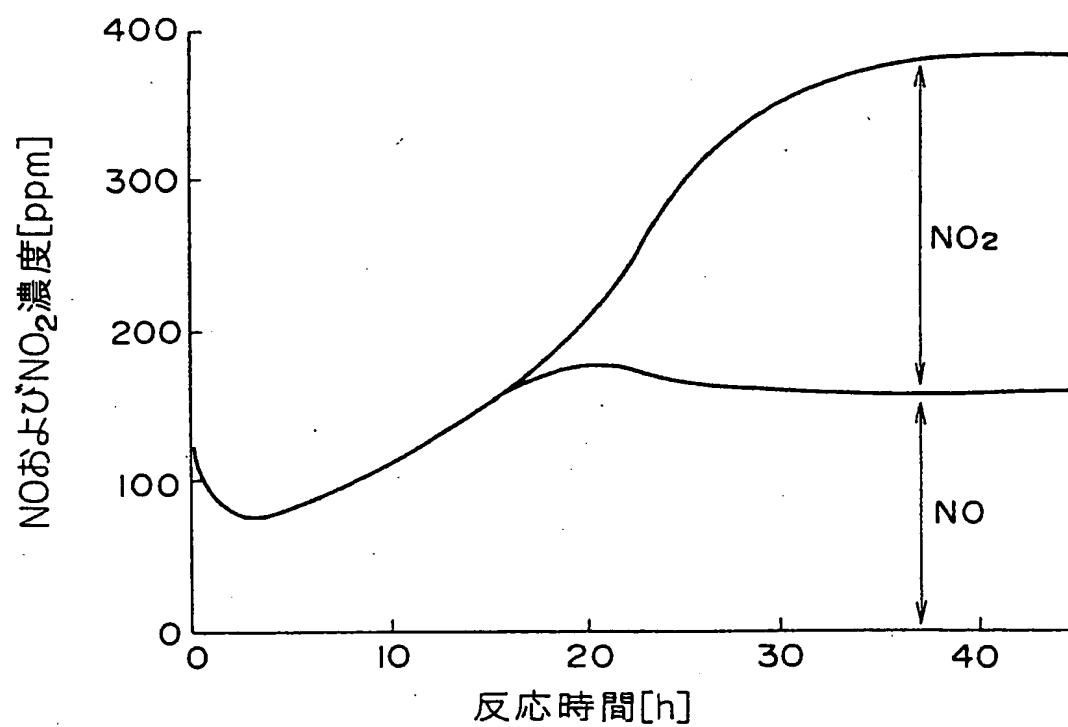


FIG. 7

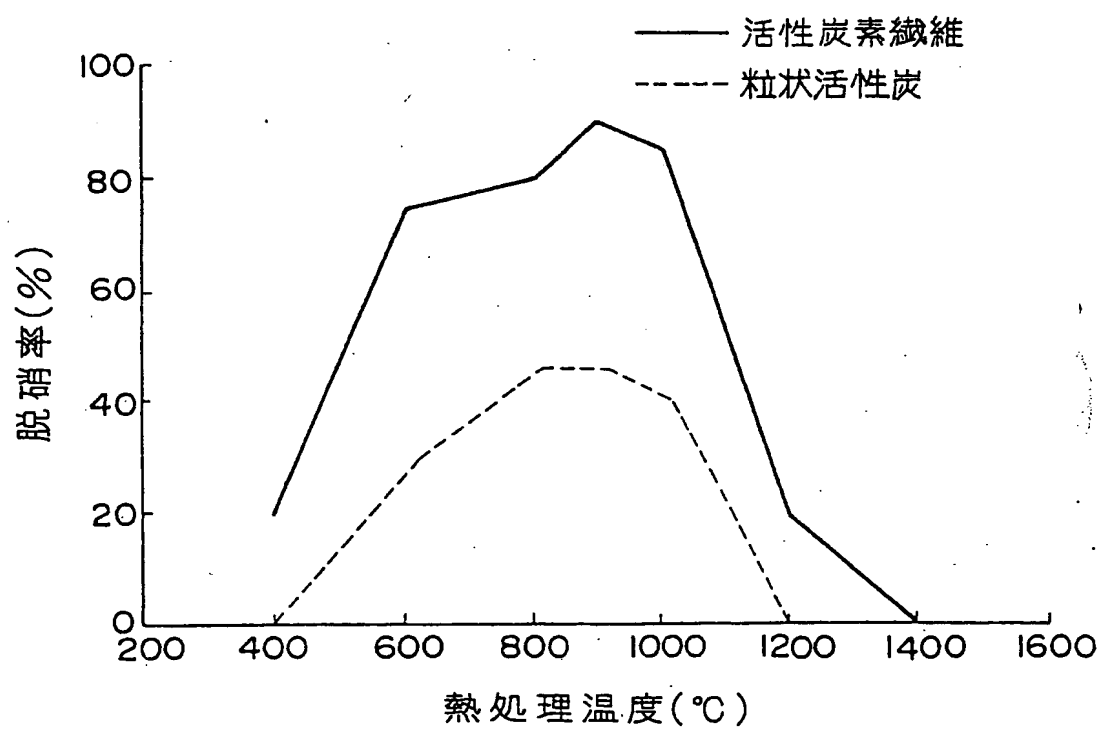


FIG. 8

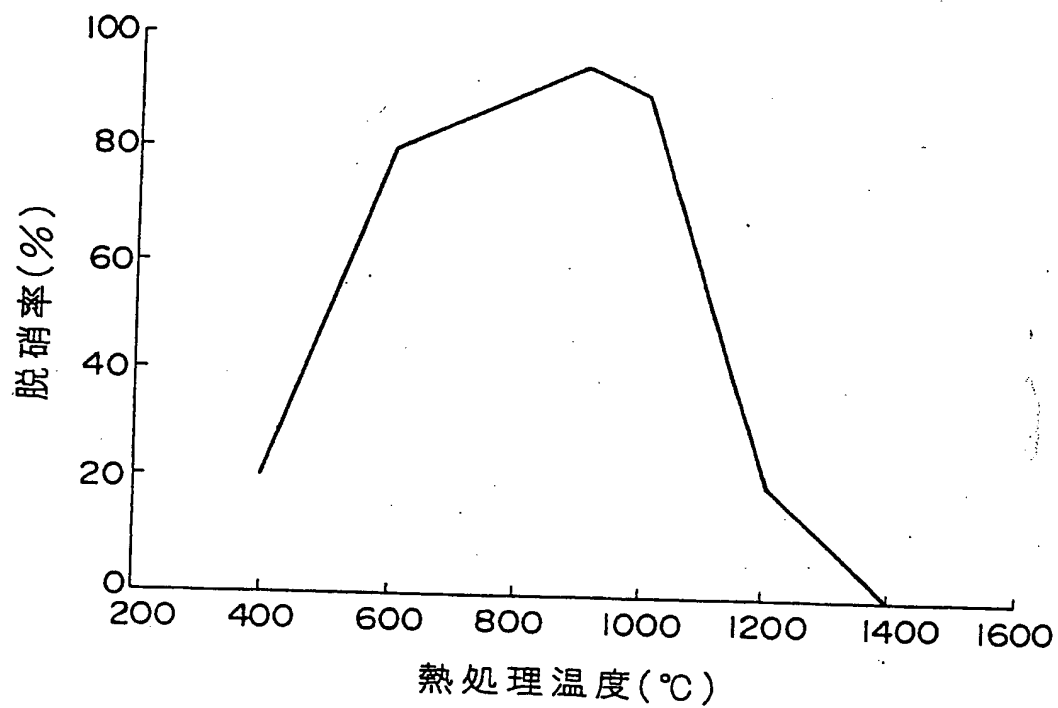


FIG. 9

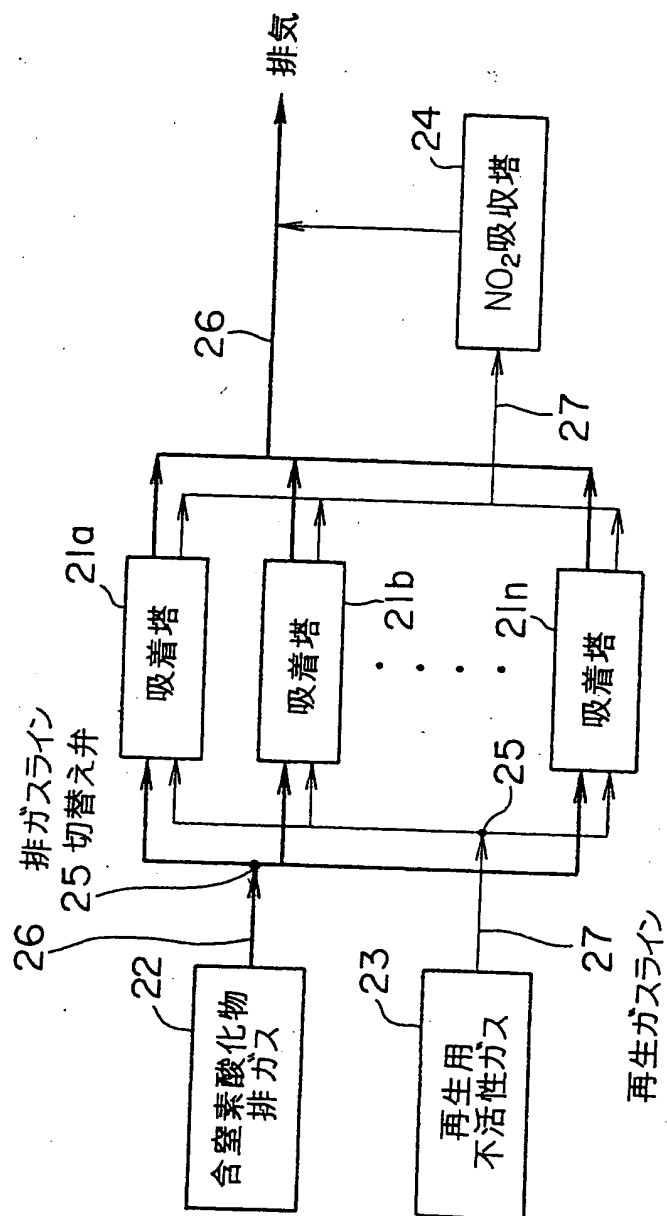


FIG. 10

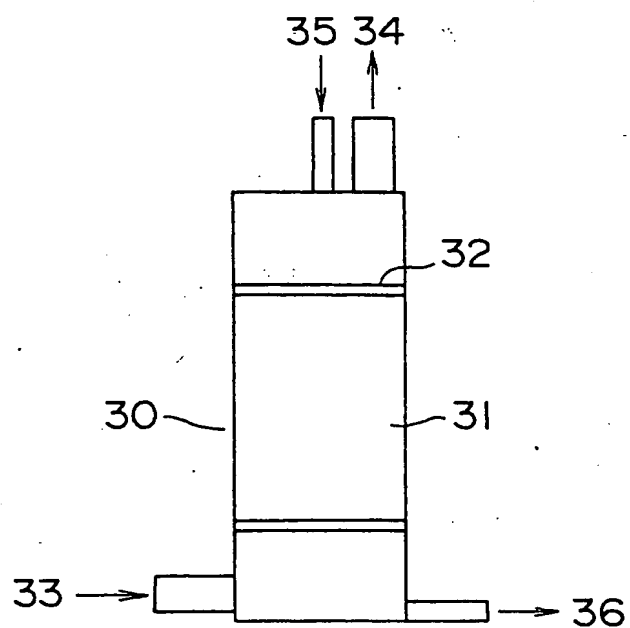


FIG. 11

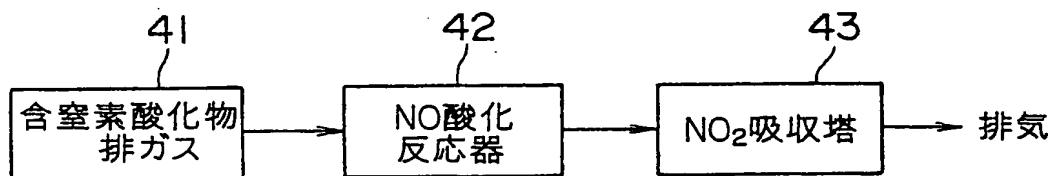


FIG. 12

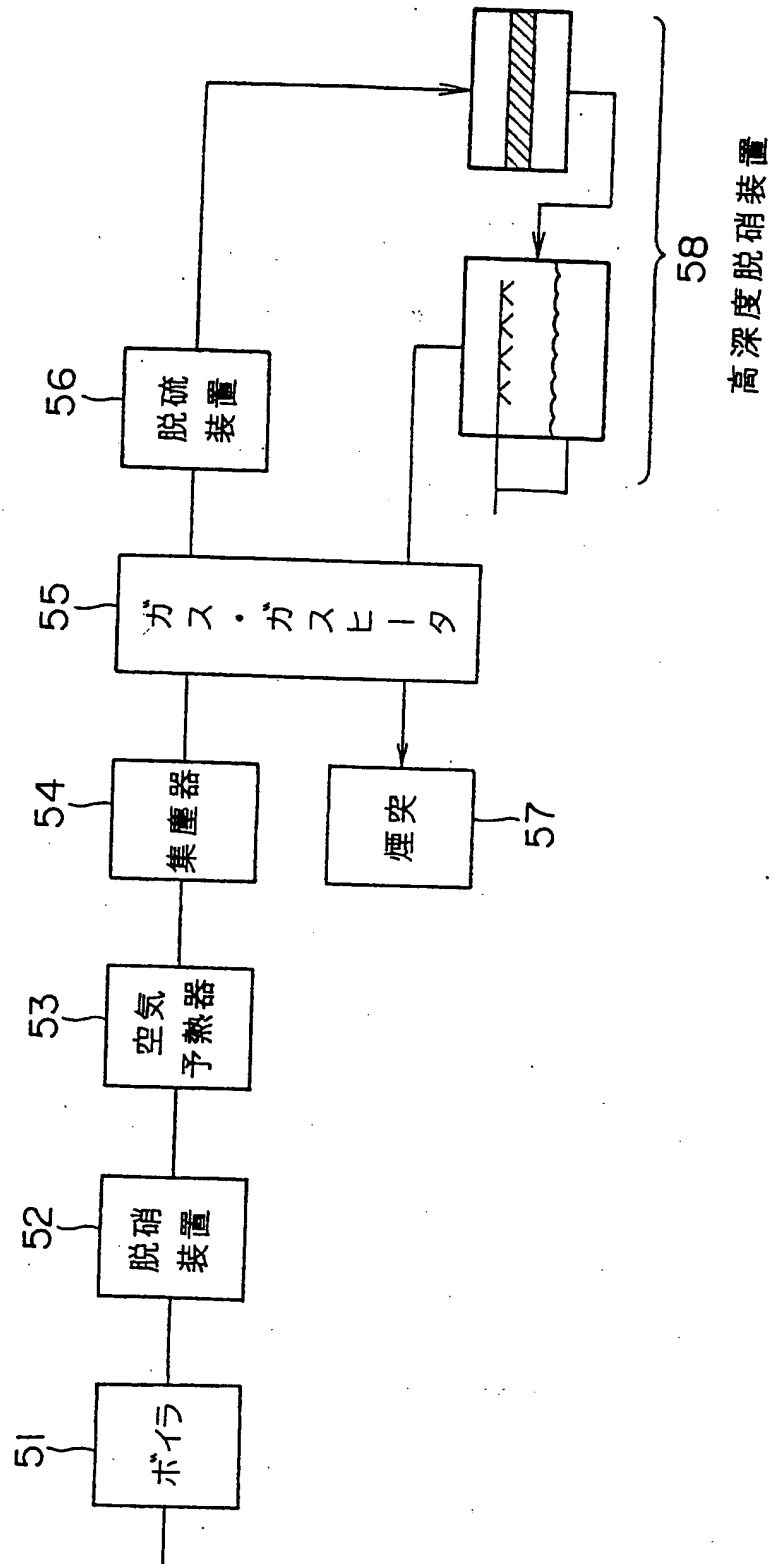


FIG. 13

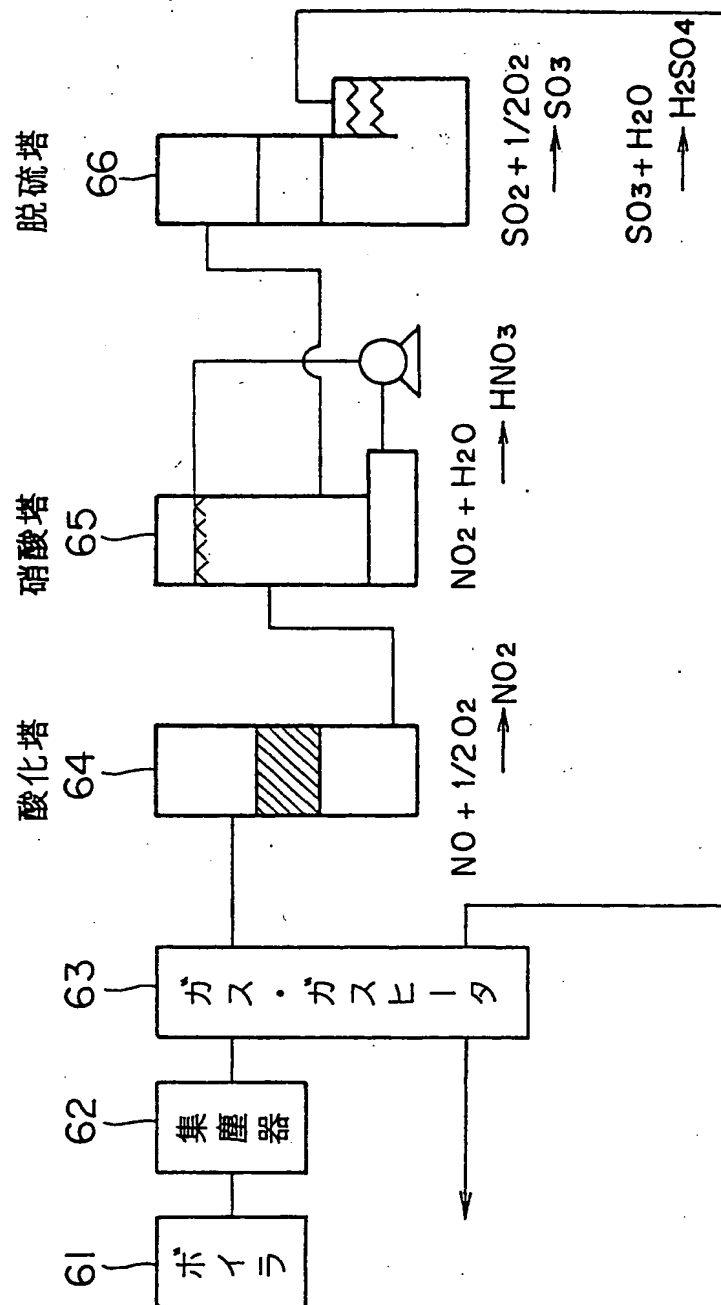
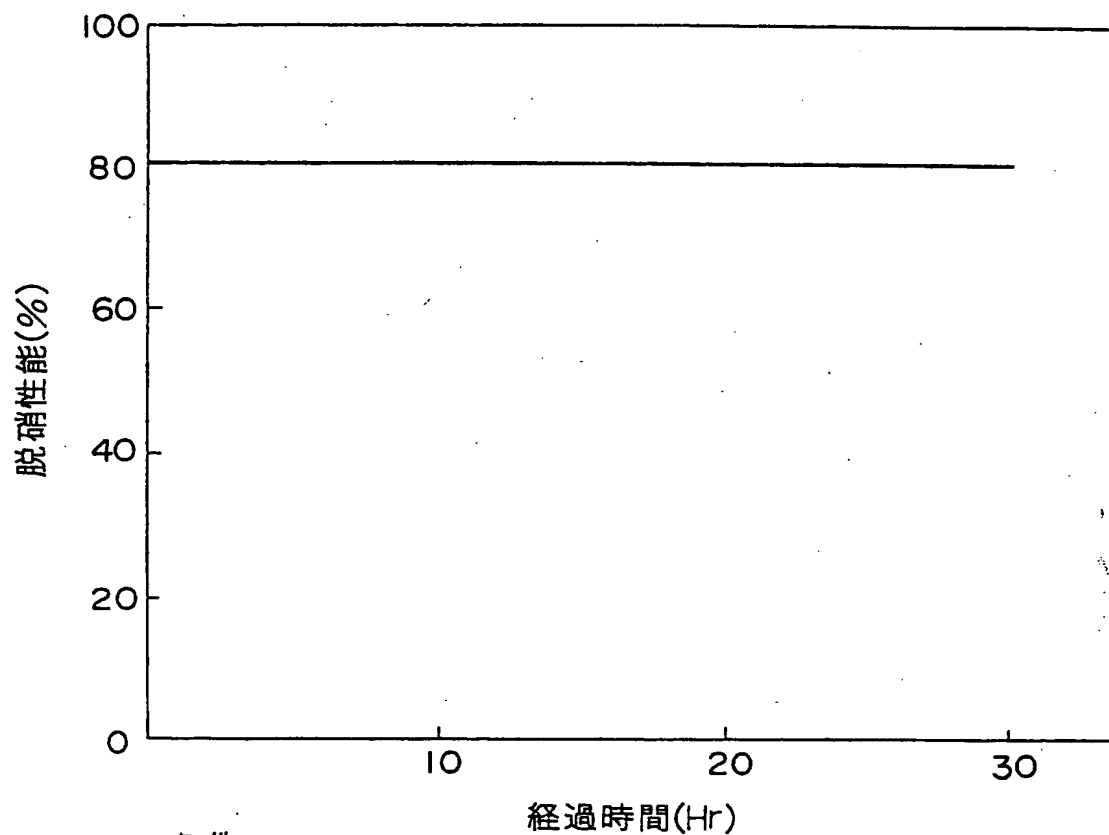


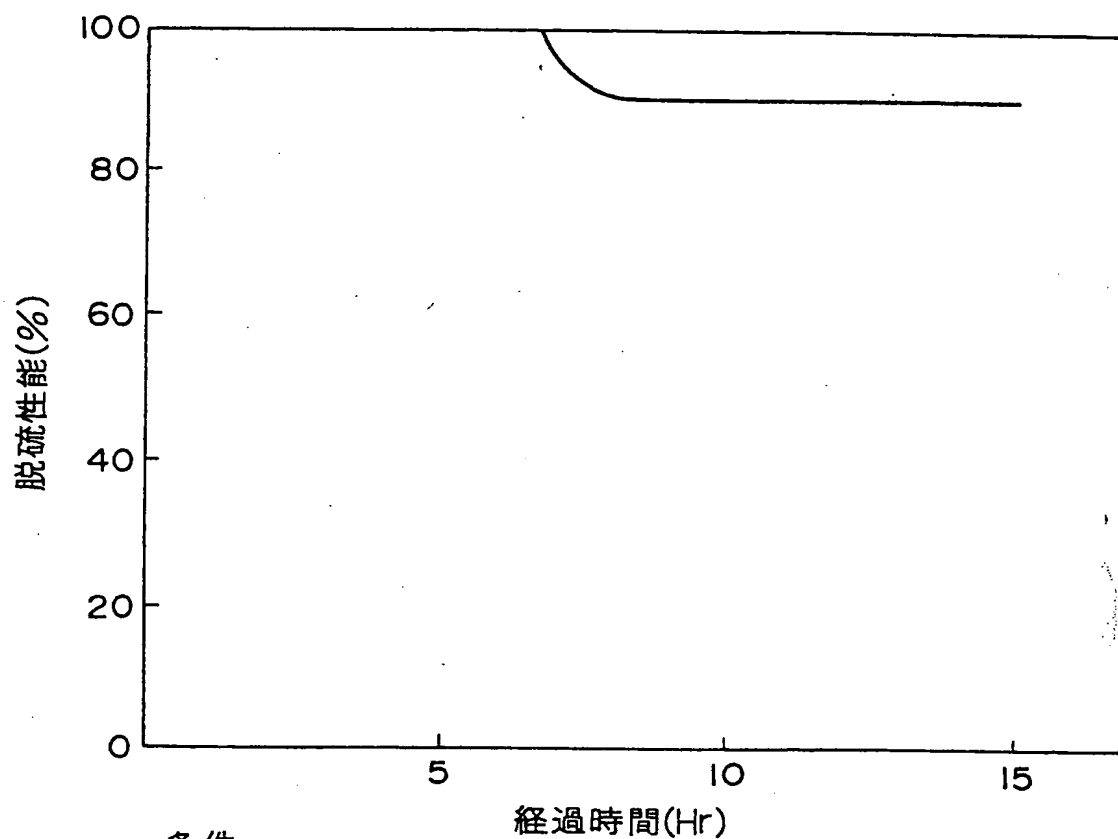
FIG. 14

NOのNO₂への酸化性能

条件

排ガス温度 25℃
排ガス組成
NO : 380ppm
O₂ : 4.0%
H₂O : 相対湿度60%
 $W/F = 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$

FIG. 15

SO₂のSO₃への酸化性能

条件

排ガス温度 30°C

排ガス組成

SO₂ 500ppmO₂ 5vol%H₂O 10vol% $W/F = 5.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-1}$ (W/Fは活性炭素繊維の充填量を処理量で割った値)

FIG. 16

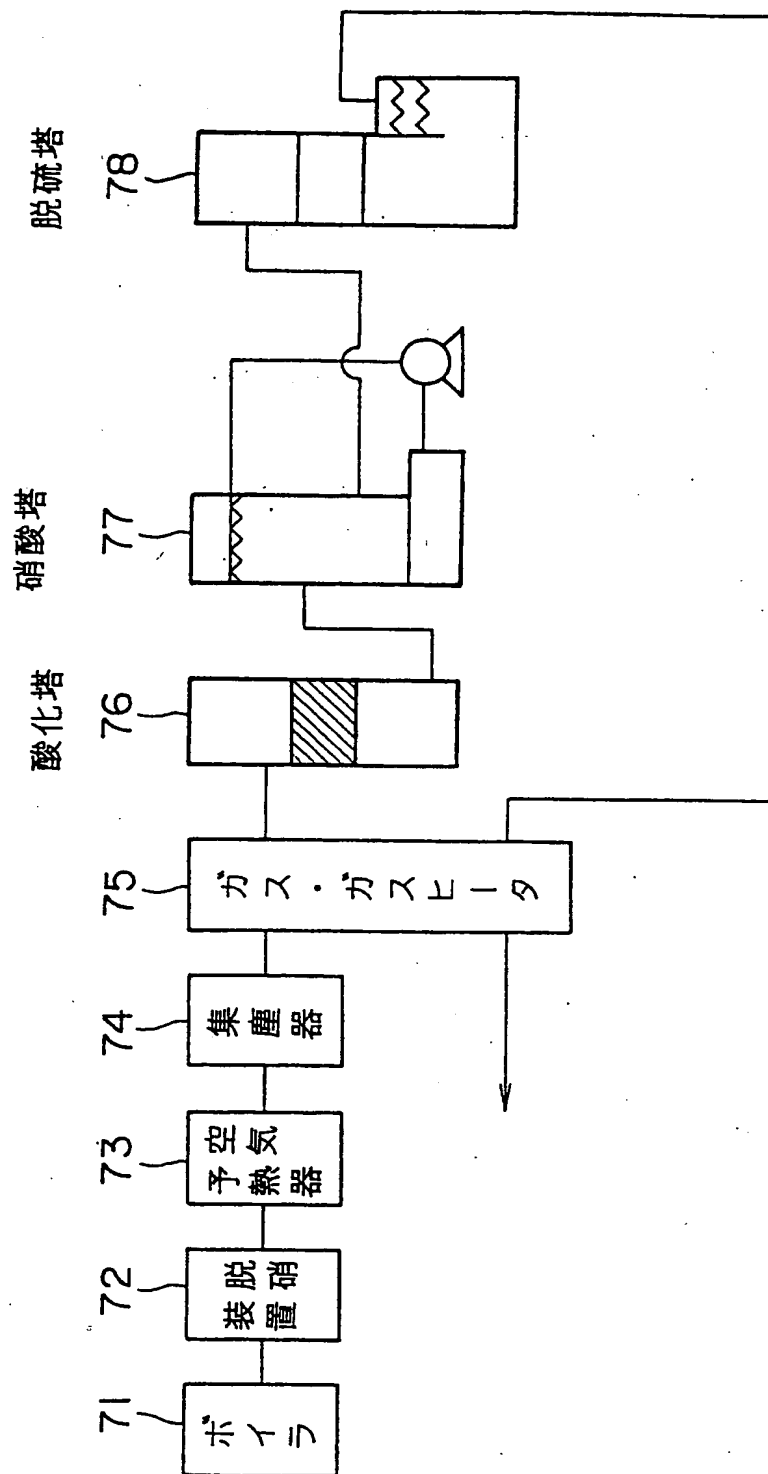


FIG. 17

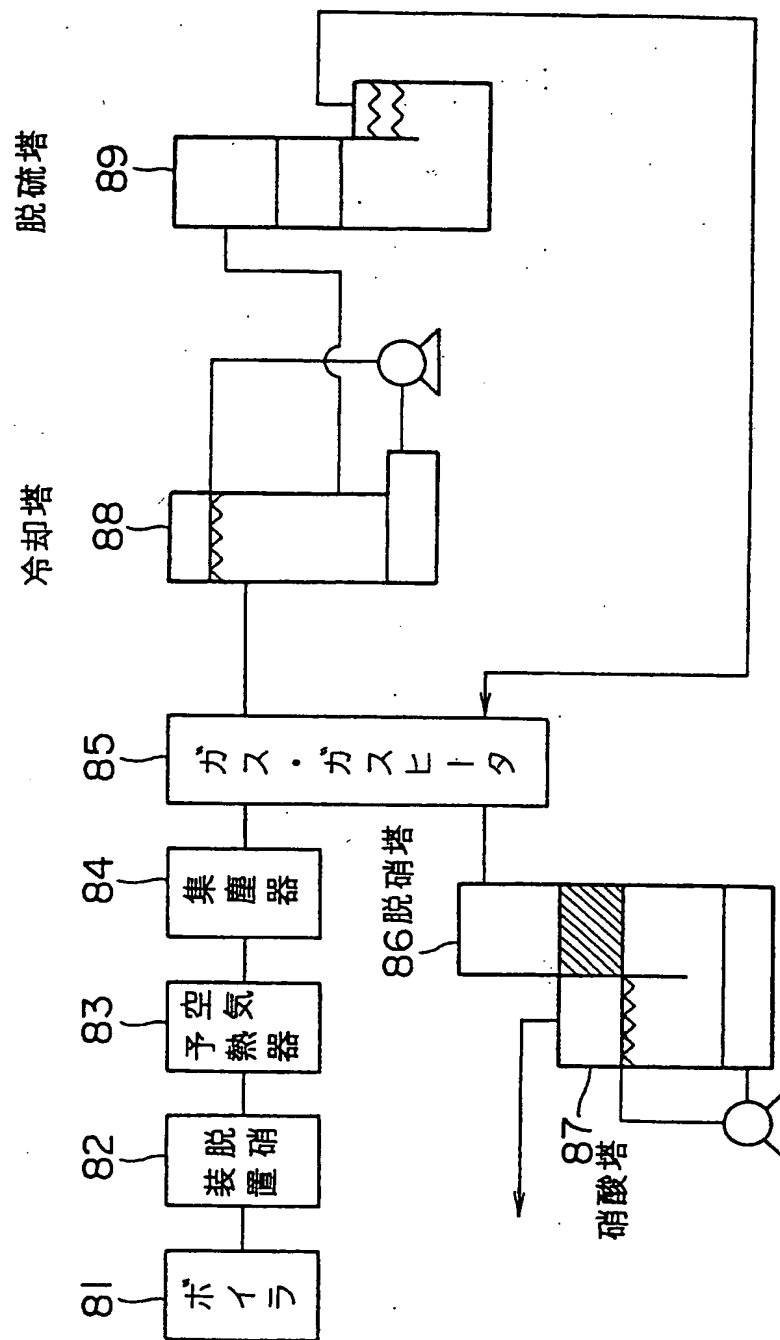
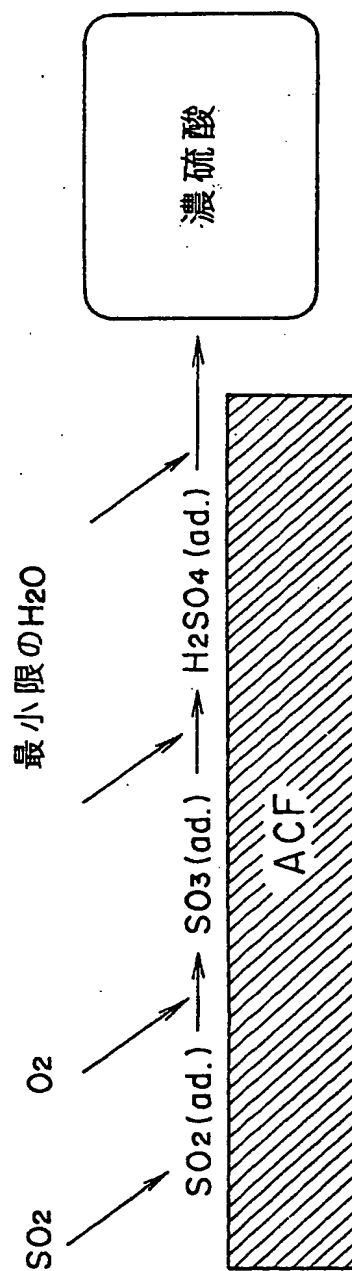


FIG. 18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B01J21/18, B01D53/86, B01J20/20, C01B31/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B01J21/18, B01D53/36, B01J20/20, C01B31/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 55-51438, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), April 15, 1980 (15. 04. 80), Claim; example 3 (Family: none)	1, 4
A	JP, 48-101361, A (Kobe Steel, Ltd.), December 20, 1973 (20. 12. 73), Claim (Family: none)	6
A	JP, 6-79176, A (Osaka Gas Co., Ltd.), March 22, 1994 (22. 03. 94), Claim 1; page 2, column 2, lines 20 to 22 (Family: none)	8, 9, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
August 13, 1996 (13. 08. 96)Date of mailing of the international search report
August 20, 1996 (20. 08. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ B01J21/18、B01D53/86、B01J20/20、C01B31/08							
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ B01J21/18、B01D53/36、B01J20/20、C01B31/08							
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年 日本国登録実用新案公報 1994-1996年							
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)							
C. 関連すると認められる文献							
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号					
A	JP, 55-51438, A (工業技術院長) 15、4月、1980 (15、04、80)、特許請求の範囲、実施例3 (ファミリーなし)	1、4					
A	JP, 48-101361, A (株式会社 神戸製鋼所) 20、12月、1973 (20、12、73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6					
A	JP, 6-79176, A (大阪瓦斯株式会社) 22、3月、1994 (22、03、94) 請求項1、第2頁第2欄第20-22行 (ファミリーなし)	8、9、10					
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。							
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献						
国際調査を完了した日 13.08.96		国際調査報告の発送日 20.08.96					
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 60%; border: none;"> 特許庁審査官 (権限のある職員) 野田 直人 印 </td> <td style="width: 40%; border: none; text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">4D</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">6953</div> </td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border: none;"> 電話番号 03-3581-1101 内線 3422 </td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員) 野田 直人 印	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">4D</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">6953</div>	電話番号 03-3581-1101 内線 3422	
特許庁審査官 (権限のある職員) 野田 直人 印	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">4D</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">6953</div>						
電話番号 03-3581-1101 内線 3422							